

(12)特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関  
国際事務局(43) 国際公開日  
2004 年 1 月 29 日 (29.01.2004)

PCT

(10) 国際公開番号  
WO 2004/009231 A1

(51) 国際特許分類: B01J 19/24, 19/00  
(21) 国際出願番号: PCT/JP2003/009097  
(22) 国際出願日: 2003 年 7 月 17 日 (17.07.2003)  
(25) 国際出願の言語: 日本語  
(26) 国際公開の言語: 日本語  
(30) 優先権データ:  
特願2002-210144 2002 年 7 月 18 日 (18.07.2002) JP

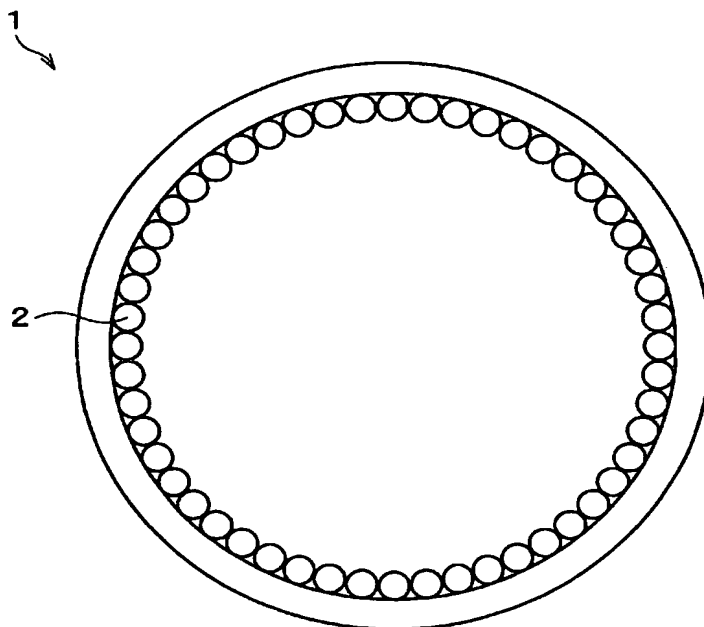
(71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 独立行政法人産業技術総合研究所 (NATIONAL INSTITUTE OF ADVANCED INDUSTRIAL SCIENCE AND TECHNOLOGY) [JP/JP]; 〒100-8921 東京都千代田区霞が関 1-3-1 Tokyo (JP).

(72) 発明者; および  
(75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 中村 浩之 (NAKA-MURA, Hiroyuki) [JP/JP]; 〒841-0052 佐賀県鳥栖市宿町 807-1 独立行政法人産業技術総合研究所九州センター内 Saga (JP). 王 宏志 (WANG, Hongzhi) [CN/JP]; 〒841-0052 佐賀県鳥栖市宿町 807-1 独立行政法人産業技術総合研究所九州センター内 Saga (JP). 李 賢英 (LI, Xianying) [CN/JP]; 〒841-0052 佐賀県鳥栖市宿町 807-1 独立行政法人産業技術総合研究所九州センター内 Saga (JP). 宮崎 真佐也 (MIYAZAKI, Masaya) [JP/JP]; 〒841-0052 佐賀県鳥栖市宿町 807-1 独立行政法人産業技術総合研究所九州センター内 Saga (JP). 山下 健一 (YAMASHITA, Kenichi) [JP/JP]; 〒841-0052 佐賀県鳥栖市宿町 807-1 独立行政法人産業技術総合研究所九州センター内 Saga (JP). 山口 佳子 (YAMAGUCHI, Yoshiko) [JP/JP]; 〒841-0052 佐賀県鳥栖市宿町 807-1 独立行政法人産業技術総合研究所九州センター内 Saga (JP). 前田 英明 (MAEDA, Hideaki) [JP/JP]; 〒841-0052 佐賀県鳥栖市

[続葉有]

(54) Title: METHOD OF MANUFACTURING MICROWAVE REACTION DEVICE AND MICROWAVE REACTION DEVICE

(54) 発明の名称: マイクロ反応装置の製造方法およびマイクロ反応装置



(57) Abstract: A method of manufacturing a microwave reaction device having a tubular reactor (1) forming a flow passage and allowing reaction species to react in the reactor (1) and a microwave reaction device, the method comprising the step of forming a particle layer (2) on the inside wall of the reactor (1) by drying the inside wall after particle diffused liquid is circulated in the reactor (1), wherein the inside wall is modified so that the reaction of the reaction species can be efficiently advanced.

[続葉有]



宿町 8 0 7 - 1 独立行政法人産業技術総合研究所九  
州センター内 Saga (JP).

- (74) 代理人: 原 謙三 (HARA, Kenzo); 〒530-0041 大阪府 大  
阪市 北区天神橋 2 丁目北 2 番 6 号 大和南森町ビル  
原謙三国際特許事務所 Osaka (JP).

- (81) 指定国 (国内): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB,  
BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK,  
DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU,  
ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS,  
LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NI,  
NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG,  
SK, SL, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ,  
VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

- (84) 指定国 (広域): ARIPO 特許 (GH, GM, KE, LS, MW, MZ,  
SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア特許 (AM,  
AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ特許

(AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB,  
GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PT, RO, SE, SI, SK, TR),  
OAPI 特許 (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW,  
ML, MR, NE, SN, TD, TG).

規則4.17に規定する申立て:

- すべての指定国のための不利にならない開示又は新  
規性喪失の例外に関する申立て (規則4.17(v))

添付公開書類:

- 国際調査報告書
- 請求の範囲の補正の期限前の公開であり、補正書受  
領の際には再公開される。
- 不利にならない開示又は新規性喪失の例外に関する  
申立て

2 文字コード及び他の略語については、定期発行される  
各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語  
のガイダンスノート」を参照。

(57) 要約: 本発明は、流路となるチューブ状の反応器 (1) を備え、該反応器 (1) 中にて、反応種を反応させ  
るマイクロ反応装置の製造方法に関するものである。上記反応器 (1) の内壁に粒子層 (2) を形成することによ  
りマイクロ反応装置を製造する。上記粒子層 (2) は、粒子の分散液を上記反応器 (1) に流通させた後に、乾燥  
させることにより形成できる。これにより、反応種の反応をより効率よく進行させることができるように内壁を修  
飾したマイクロ反応装置の製造方法およびマイクロ反応装置を提供することができる。

## 明 細 書

## マイクロ反応装置の製造方法およびマイクロ反応装置

## 技術分野

5 本発明は、マイクロ反応装置の製造方法およびマイクロ反応装置に関し、特に、触媒反応装置の高効率化および触媒反応の高精度設計、電気化学的反応装置およびセンサーの設計が可能なマイクロ反応装置の製造方法およびマイクロ反応装置に関するものである。

## 背景技術

10 マイクロ反応装置は、例えば、径の小さいチューブ状の反応器を備え、この反応器を流路として種々の反応種を通過させることにより、物質生成、触媒反応等の種々の反応を進行させるものである。このマイクロ反応装置では、反応容積に対する反応器における壁（器壁）の表面積が  
15 大きく、さらにこの反応容器内を通過する反応種の器壁までの拡散距離が短くなっている。そのため、例えば触媒を上記器壁に担持させることにより、反応種と触媒との接触面積が高くすることができ、高効率の触媒反応が可能となる。したがって、上記マイクロ反応装置は、触媒反応装置として有望視されている。

20 上記のように、上記マイクロ反応装置を、触媒反応装置として用いる場合には、反応器における器壁に触媒をゾルゲル法等により担持させる方法が一般的に行われている。

しかしながら、上記の担持方法では、流路となる反応器における器壁

の表面積と同程度の面積にしか触媒を担持することができず、触媒の担持量に制限があるという問題がある。

また、仮に上記器壁において、担持させる触媒の層の厚さを厚くして触媒量を多くしても、触媒層内部の圧力損失が高く、ほとんどその表面

に露出している触媒のみしか触媒反応に利用できないという問題がある。

また、部分酸化などの非常に短い反応時間を制御する必要がある場合には、反応種の触媒中での拡散時間にばらつきが生じるため、接触時間にばらつきが生じ、反応生成物の種類にばらつきが生じるという問題がある。

さらに触媒の担持方法では、触媒を器壁に直接露出させるようにする必要があるので、必要な操作が複雑になるという問題がある。

本発明は、上記問題点に鑑みなされたものであり、その目的は、反応種の反応をより効率よく進行させることができるように内壁を修飾したの製造方法およびマイクロ反応装置を提供することにある。

#### 発明の開示

本発明者は、流路壁面に触媒の担持方法について、鋭意研究を重ねた結果、マイクロ反応装置における反応器の内壁に粒子からなる堆積層（粒子層）を形成することができることを見出すことにより本発明に至った。

つまり、本発明のマイクロ反応装置の製造方法は、上記課題を解決するために、流路となるチューブ状の反応器を備え、該反応器中にて、反応種を反応させるマイクロ反応装置の製造方法であって、上記反応器の

内壁に粒子層を形成することを特徴としている。また、上記粒子層は、  
粒子の分散液を上記反応器に流通させた後に、該反応器を乾燥させる（  
ずなわち、該分散液を乾燥させる）ことにより形成されることが好まし  
い。ここで、上記チューブ状の反応器は、所定の物質が通過できるよう  
5 中空となっている構造を有するものである。

上記分散液に用いる溶媒は、2種以上の混合溶媒であることが好まし  
い。このように、2種類以上の混合溶媒とすることにより、分散液にお  
ける乾燥の速度を調整することができる。

また、上記流路の断面形状は、円形または楕円形であることが好まし  
10 い。これにより、メニスカスの形状がより均一とすることができ、粒子  
層の厚さを均一に制御することができる。

上記粒子自体は、触媒であってもよい。また、上記のような粒子層に  
、触媒等の機能性材料を担持してもよい。これにより、上記マイクロ反  
応装置は触媒反応装置とすることができる。この場合、粒子層では、粒  
15 子間に空隙があり、上記反応器を反応種が通過した場合、この反応種と  
触媒との接触面積が大きくなっているため、触媒反応を高効率化するこ  
とができる。それにより、例えば非常に反応時間が短い部分酸化などの  
反応においても、反応種の触媒中への拡散時間、触媒との接触時間のば  
らつきを抑えることができるため、反応生成物の種類のばらつきを抑え  
20 ることができる。この場合、反応種の拡散時間のばらつきも抑えられる  
ために、空隙の構造が規則的であるほうが望ましい。つまり、上記粒子  
層では、均一粒径の粒子を規則的に配列することが望ましい。

また、上記反応器の内壁に対して所望の領域に親水性処理および疎水  
性処理を行った後、粒子の水分散液を上記反応器に流通させてもよい。

これにより、パターニングした粒子層を反応器の内壁に形成することができる。このように、パターニングした粒子層を設けることにより、反応種のより精密で複雑な反応を行うことができる。

また、上記粒子を導電物質とし、この粒子を焼結することにより電極を形成することができる。さらに、上記電極を用いてセンサーとすることができる。これにより、上記マイクロ反応装置において、電気化学反応による物質生産および反応の検出等を行うことができる。この場合にも、粒子層において粒子が規則的に配列し、緻密に充填しているほうが低温の焼結で高密度の電極が得られる。

さらに、上記粒子層を鋳型として、粒子層の粒子間にゾルまたはナノ粒子を充填して固化させて層を形成した後、上記粒子層の粒子を除去してもよい。なお、ナノ粒子とは、粒径が数 nm ～ 10 数 nm の粒子のことを指す。

上記ゾルおよびナノ粒子は上記粒子間に充填でき、固化できるものであれば特に限定されるものではない。上記粒子に例えばラテックスビーズを用いることにより、粒子を熱分解して除去することができる。特にゲルを用いた場合、上記層（上記ゾルまたはナノ粒子を充填して固化させて形成した層）はゲル層となり、このとき、上記粒子層を除去したゲル層は、上記粒子が存在した部分が空孔となっている。上記ゲル層には、触媒等の機能性材料を担持することができる。このゲル層を反応種が通過した場合、上記空孔のため反応種と触媒との接触面積が大きくなっており、触媒反応をより高効率化することができる。また、ナノ粒子を用いた場合には、焼結等により固化して層にすることができ、ゲル層と同様の効果を得ることができる。

本発明のマイクロ反応装置は、上記の課題を解決するために、流路となるチューブ状の反応器を備え、該反応器中にて、反応種を反応させるマイクロ反応装置であって、上記反応器の内壁に粒子層を備えることを特徴としている。

5       また、上記流路の径は、 $1\ \mu\text{m} \sim 1\ \text{mm}$ であることが好ましい。これにより、圧力損失を抑えることができ、さらに、反応種の適切な拡散時間を維持することができるため、良好な反応器を提供することができる。

10       また、上記粒子層を構成する粒子の径は $1\ \text{nm} \sim 10\ \mu\text{m}$ であることが好ましい。これにより、粒子を均一に沈降させることができ、均一な粒子層を形成することができる。また、粒子が剥がれにくくすることができ、粒子層の欠落を防止することができる。

15       また、上記粒子層の厚さが $5\ \mu\text{m}$ 以下であることが好ましい。これは、上記粒子層の厚さが $5\ \mu\text{m}$ を超えると、粒子層自体にクラックを生じやすく、さらには粒子層が反応器の内壁から欠落する可能性があるからである。

20       上記粒子は、触媒であることが好ましい。また、上記粒子は、触媒等の機能性材料が担持されている複合化粒子であることが好ましい。上記の構成によれば、上記マイクロ反応装置を触媒反応装置とすることができる。この場合、粒子層では、粒子間に空隙があり、上記反応器を反応種が通過した場合、この反応種と触媒との接触面積が大きくなっているため、触媒反応を高効率化することができる。それにより、例えば非常に反応時間が短い部分酸化などの反応においても、反応種の触媒中への拡散時間、触媒との接触時間のばらつきを抑えることができるため、反

応生成物の種類のばらつきを抑えることができる。

上記粒子層は、パターニングされていることが好ましい。このように、パターニングした粒子層を設けることにより、反応種のより精密で複雑な反応を行うことができる。

5       さらに、本発明のマイクロ反応装置は、流路となるチューブ状の反応器を備え、該反応器中にて、反応種を反応させるマイクロ反応装置であって、上記反応器の内壁にパターニングされた電極を備えることを特徴としている。

0       上記の構成によれば、上記電極を用いてセンサーとすることができる。これにより、上記マイクロ反応装置において、電気化学反応による物質生産および反応の検出等を行うことができる。

5       さらに、本発明のマイクロ反応装置は、流路となるチューブ状の反応器を備え、該反応器中にて、反応種を反応させるマイクロ反応装置であって、上記反応器の内壁に、粒子状の空孔を有する層を備えることを特徴としている。

10       上記の構成によれば、上記層は粒子状の空孔を有しているので、触媒等の機能性材料を担持することができる。この層を反応種が通過した場合、上記空孔のため反応種と触媒との接触面積が大きくなっており、触媒反応をより高効率化することができる。

10       本発明のさらに他の目的、特徴、および優れた点は、以下に示す記載によって十分わかるであろう。また、本発明の利益は、添付図面を参照した次の説明で明白になるであろう。

図面の簡単な説明



図 1 は、本発明の一実施形態にかかるマイクロリアクターの要部の断面図である。

図 2 (a) および図 2 (b) は、本発明のマイクロリアクターにおける粒子層の形成工程を説明するための図である。

5 図 3 は、本発明の他の実施形態にかかるマイクロリアクターの要部の断面図である。

図 4 は、本発明のさらに他の実施形態にかかるマイクロリアクターの要部の断面図である。

図 5 (a) および図 5 (b) は、実施例 1 おいて形成された粒子層の  
10 画像である。

図 6 は、実施例 8 における複合化粒子の画像である。

発明を実施するための最良の形態

〔実施の形態 1〕

15 本発明の実施の一形態について図 1、図 2 (a) および図 2 (b) に基づいて説明すれば、以下の通りである。

本実施の形態にかかるマイクロ反応装置としてのマイクロリアクターは、図 1 に示すように、反応場となるチューブ状の反応器 1 を備えている。上記反応器 1 は、内壁に複数の粒子が配列している粒子層 2 を備えている。このマイクロリアクターでは、反応器 1 を流路として、種々の  
20 反応種を通過させることにより、反応を進行させることができる。ここで、上記チューブ状の反応器 1 は、所定の物質が通過できるように中空となっている構造を有するものである。

上記反応器 1 における粒子層 2 の製造方法（マイクロリアクターの製

造方法)について、図2(a)図2(b)に基づいて説明する。ここでは、粒子が一に帯電し、反応器の内壁が一に帯電している場合について説明する。

まず、微粒子を溶媒に分散させた溶液(分散液)を上記反応器1に充填する。本実施の形態では、上記分散液として、コロイド溶液を用いる。また、この分散液には、懸濁液等も含まれることとする。

次いで、図2(a)に示すように、コロイド溶液3を乾燥させながら徐々に気-液界面を移動させることにより、微粒子を反応器1の内壁に堆積させ、粒子層2を形成する。

より詳細には、図2(b)に示すように、コロイド溶液3中では微粒子2a同士が反発力により、互いに分離している。さらに、コロイド溶液3が多く存在するところでは、上記微粒子2aと反応器1の内壁とが反発力により、分離している。このとき、気-液界面は、メニスカスを形成している。そして、メニスカスにおける内壁との接する部分では、上記コロイド溶液3の厚さが薄くなっているため、上記コロイド溶液3における溶媒が蒸発することにより、移流集積と横毛管力とにより微粒子2aが反応器1の内壁に吸着する。これにより微粒子2aが反応器1の内壁に配列され、粒子層2が形成される。また、上記粒子層2はコロイド溶液と良好に濡れ、薄いメニスカスを生じる部分であれば形成することができる。また、上記流路の径は、1 $\mu$ m以上であることが好ましく、1mm以下であることが好ましい。これは、上記流路の径が1 $\mu$ m未満では、圧力損失が大きすぎるため、マイクロリアクターとしての利用が困難であるためである。また、上記流路の径が1mmを超えると、反応種の拡散時間が大きすぎるために、マイクロリアクターとしての特

微を発揮することができないためである。つまり、上記流路の径を  $1\ \mu\text{m}$  以上  $1\text{mm}$  以下とすることにより、上記マイクロリアクターにおける圧力損失を抑えることができ、さらに、反応種の適切な拡散時間を維持することができる。

5       ここで、上記微粒子 2 a は、粒子径が揃っていなくても粒子層 2 として配列させることができる。さらに、上記微粒子 2 a の粒子径を揃えることにより、微粒子 2 a をより均一に規則的に配列することができる。またさらに、コロイド溶液 3 において単分散である微粒子 2 a の場合には、より一層均一に規則的に配列することができる。さらに、上記微粒子 2 a の粒径は、 $1\text{nm} \sim 10\ \mu\text{m}$  であることが好ましい。これは、微  
0       粒子 2 a の粒径が  $1\text{nm}$  未満である場合、粒子として見なすのに問題がある。従って、本明細書では、粒径が  $1\text{nm}$  以上のものを粒子とみなすことにする。また、粒径が  $10\ \mu\text{m}$  を超えると、粒子を均一に沈積させることが困難であり、均一な粒子層 2 を形成することが困難となる。また、  
5       粒子層が形成された場合、粒子が剥がれやすい状態であり、粒子層 2 が欠落する可能性がある。

10       また、粒子層 2 の厚さは、乾燥中の気-液界面におけるメニスカスの形状により決まる。従って、粒子層 2 の厚さを均一に制御するためには、メニスカスの形状がより均一となるように、反応器 1 の断面形状が円形または楕円形であることが好ましい。

20       さらに、上記粒子層 2 の厚さは、粒子層 2 の形成の際に、コロイド溶液 3 における溶媒の蒸発速度、微粒子 a の濃度を調節することにより、単粒子層（つまり、微粒子 2 a の粒径）から厚さ  $20\ \mu\text{m}$  程度まで自由に調節することができる。コロイド溶液 3 における溶媒の蒸発速度を調

節するために、加熱しながら蒸発させてもよい。上記粒子層 2 の厚さは、 $20\text{ }\mu\text{m}$  以下であることが好ましい。これは、上記粒子層 2 の厚さが  $20\text{ }\mu\text{m}$  を超えると、粒子層 2 自体にクラックを生じやすくなり、さらには粒子層 2 が反応器 1 の内壁から欠落する可能性があるからである。

5  しかしながら、反応器 1 の内壁を完全に粒子層 2 で埋めることができる場合には、クラックが生じても粒子層 2 が欠落することはなく、好ましい。

また、粒子層 2 の長さ（反応器 1 における反応種が通過する方向に長さ）は、基本的な制限はないが、実用的な乾燥速度を考慮して得られる  
10  粒子層 2 の長さおよび作成時間から、 $20\text{ m}$  以下であることが好ましい。

上記反応器 1 を形成する材料としては、一般に材料として用いられる材料、すなわち、金属、セラミックス、高分子などのチューブ状の形態を形成することができる材料を用いることができる。また、これら材料  
15  は、反応種の反応を妨げないものであることが好ましい。

この微粒子 2 a には、例えば、シリカ、チタニア、アルミナ、酸化スズ、酸化亜鉛、硫化亜鉛、セレン化カドミウム等のセラミック材料、ニッケル、白金、金、銀、銅などの金属材料、ポリメチルメタクリル酸、ポリスチレン、タンパク質等の高分子材料を用いることができる。また  
20  、これら材料は、反応種の反応を妨げないものであることが好ましい。

さらに、この微粒子 2 a は、基材となる粒子に他の機能性材料をあらかじめ複合化させた複合化粒子であってもよい。言い換えると、微粒子 2 a は、基材となる粒子に、他の機能性材料が担持された複合化粒子であってもよい。これにより、複合化粒子からなる粒子層 2 を形成するこ

とができる。

上記複合化粒子は、基材となる粒子表面を、機能性材料によって被覆した被覆粒子であることが好ましい。すなわち、上記複合化粒子は、機能性材料によって、基材の核粒子の表面が被覆されたコア・シェル構造を有する被覆粒子であることが好ましい。このような被覆粒子は、機能性材料によって粒子が被覆されているので、機能性材料と、機能性材料と反応する化合物との反応を効率的に行うことができる。

また、機能性材料の粒子径は、上記粒子の粒子径よりも小さいことが好ましい。これにより、1つの粒子に対して、多くの機能性材料を担持（好ましくは被覆）することができるので、粒子層の反応性が向上する。

上記機能性材料は、上記マイクロリアクターの流路を通過する反応種に応じて適宜決定されればよい。この機能性材料には、例えば、触媒、およびタンパク質、酵素等の生体機能性材料が挙げられる。触媒には、例えば、チタニア、セレン化カドミウム等の金属化合物、白金、パラジウム、ニッケル等の金属が挙げられる。また、タンパク質、酵素等の生体機能性材料としては、トリプシン、リパーゼ等が挙げられる。

上記複合化粒子は、例えば、ヘテロ凝集法によって簡便に製造することができるが、その製造方法は特に限定されるものではない。ヘテロ凝集法によって上記複合化粒子を製造する場合、界面活性剤によって、機能性材料によって担持または被覆される粒子の表面の電荷を、制御することが好ましい。より具体的には、例えば、界面活性剤によって、機能性材料の電荷と異なるように、上記核粒子表面の電荷を改質することが好ましい。これにより、上記核粒子の表面に、上記機能性材料を効率的

に担持または被覆することができる。なお、上記界面活性剤は、核粒子の電荷に応じて適宜設定すればよく、特に限定されるものではない。上記界面活性剤としては、例えば、ポリエチレンイミド、ポリ酢酸ビニル、ポリビニルピロリドン、などが挙げられる。

- 5      機能性材料を予め担持または被覆した上記複合化粒子から粒子層を形成する以外にも、一旦微粒子 2 a をマイクロリアクターの内壁に吸着させた後に、上記機能性材料を上記微粒子 2 a に吸着させてもよい。

- コロイド溶液 3 に使用する溶媒には、微粒子 2 a を安定に分散させることのできる分散媒（溶媒）を選択する必要がある。使用される分散媒  
0      としては、例えば、水、エタノール、アセトン、トルエン、ヘキサン、クロロホルム等の一般的に用いられる分散媒、それらの混合溶媒から選択することができる。また、微粒子 2 a の分散媒中での安定性を向上させるために、分散媒中にポリエチレングリコール等の界面活性剤を適宜添加することもある。混合溶媒とすることにより、上記分散液の乾燥  
5      速度を調整することができる。

- ここで、上記微粒子 2 a が触媒である場合、上記マイクロリアクターは触媒反応装置となる。上記の触媒における触媒反応としては、例えば、光触媒反応、接触酸化反応、部分酸化反応、電極触媒反応等が挙げられる。上記粒子層 2 では、微粒子 2 a が配列されており、微粒子 2 a 同士の間には、空隙が形成されている。つまり、反応種を上記マイクロリアクターを通過させる場合、この反応種は上記微粒子 2 a のほぼ全体と接触することができる。そのため、触媒の接触面積が非常に広くなり、触媒効率が向上する。これにより、部分酸化などの非常に短い反応の場合には、反応種の触媒中における拡散時間のばらつきを抑制することが
- 0

できるため、反応種の接触時間のばらつきを抑制することができ、反応生成物の種類のばらつきを抑えることができる。従って、反応の制御を行うことができる。

また、上記粒子層2において微粒子2aが規則的に配列している場合には、触媒を均一に配置することができるので、均一な空孔サイズ分布を得ることができ、反応の均一性や制御性を高くすることができる。

また、粒子層2はコロイド溶液3と良好に濡れ、薄いメニスカスを生じる部分であれば形成することができ、コロイド溶液3と良好に濡れない部分では形成されない。そこで、この性質を使用して、反応器1の内壁において、コロイド溶液3と濡れる部分と濡れない部分とを形成することにより粒子層2をパターンニングすることができる。つまり、粒子層2を形成したい部分をコロイド溶液3に濡れるようにし、それ以外の部分をコロイド溶液3に濡れないようにする。このように、反応器1の内壁の濡れ性を操作し、さらにメニスカスの形状を操作することにより、所望の形状の粒子層2を反応器1の内壁の所望の位置に形成することができる。

具体的には、上記反応器1の内壁において、疎水性および親水性を制御することにより粒子層2のパターンニングを行うことができる。より詳細には、上記反応器1の内壁において、疎水性処理、および親水性処理を行う。次いで、水を溶媒とするコロイド溶液3を反応器1に充填し、メニスカスの形状を制御しながらコロイド溶液3を乾燥させることにより、親水性処理を行った部分にのみ粒子層2を形成することができる。

これにより、所望の形状の粒子層2を反応器1の内壁の所望の位置に形成することができるので、より精密で複雑な反応を行うことができる

また、上記粒子層 2 は、静電反発力を用いて粒子を反応器 1 の内壁にヘテロ凝集させる方法、粒子を反応器の内壁に化学的に結合させる方法等により形成することもできる。

## 〔実施の形態 2〕

本発明の実施の他の形態について図 3 に基づいて説明する。なお、説明の便宜上、前記実施の形態 1 にて示した各部材と同一の機能を有する部材には、同一の符号を付記し、その説明を省略する。

マイクロ反応装置では、反応器内に電極やセンサーを取り付けることにより、電気化学反応による物質生産および反応の検出等を行うことができる。このように、反応器内に電極やセンサーを設置するためには、スパッタリング等の操作を必要とし、煩雑な装置を使用する必要がある。また、スパッタリングの特性によっては、使用できる材料およびその電極やセンサーの構造に制限が生じる。さらに、上記のように、スパッタリングにより閉じた空間であるマイクロ反応装置にキャピラリー型の反応器を用いている場合には、この反応器の内部に電極やセンサーを取り付けることは非常に困難である。

そこで、本実施形態は、前記実施の形態 1 における粒子層 2 に例えば金属材料を用い、それを焼結することにより、電極 4 を形成するものである。

つまり、上記実施の形態 1 に示したのと同様に、所望の形状の粒子層 2 を反応器 1 の所望の位置にパターンニングし、この粒子層 2 を、焼結することにより図 3 に示すように、電極 4 を形成する。

これにより、閉じた空間であるマイクロリアクターの内壁に電極 4 を



形成することができ、反応器 1 内における、電気化学反応による物質生産および反応の検出等を行うことができる。使用するコロイド溶液 3 では、微粒子としてはコロイドとなり得る導電物質であればよく、例えば、金ナノ粒子、銀ナノ粒子、銅ナノ粒子等の金属ナノ粒子、ポリアニリンやポリピロール等の導電性ポリマーナノ粒子、炭素コロイド、酸化スズ、インジウムスズ酸化物等の導電性無機化合物ナノ粒子、ならびに、それらを混合した複合ナノ粒子などを用いることができる。

### 〔実施の形態 3〕

本発明の実施のさらに他の形態について図 4 に基づいて説明する。なお、説明の便宜上、前記実施の形態 1 にて示した各部材と同一の機能を有する部材には、同一の符号を付記し、その説明を省略する。

本実施の形態では、上記実施の形態 1 で形成した粒子層 2 を鋳型として用いて空隙率の高い層を形成させ、上記粒子層 2 の粒子を除去し、その層上に触媒等の機能性材料を担持させたものである。つまり、マイクロリアクターの内壁に触媒等の機能性材料の担持を行うことである、

まず、上記実施の形態 1 に示したのと同様に、粒子層 2 を形成する。この粒子層における粒子間の空隙を、微粒子（ナノ粒子）、シリカゾル等の材料で充填する。そして、上記微粒子、シリカゾルを乾燥、焼結等により固化させ、層とする。次いで、上記粒子層における粒子を除去する。これにより、図 4 に示すように、上記粒子の存在していた部分が空孔となり、いわゆる逆オパール形状の層 5 となる。つまり、上記粒子層を鋳型として、層 5 を形成することができる。さらに、上記空孔に、前出の機能性材料等を担持させることができる。鋳型となる粒子膜の粒子は、基本的に配列しているほうが、層内における反応種の移動速度のば

らつきが生じにくく反応の制御性が高くなる。

上記粒子の除去は、例えば、粒子にラテックスビーズを用い、このラテックスビーズを熱分解することにより達成することができる。

〔実施例〕

5 以下、実施例により本発明をさらに詳細に説明するが、本発明はこれらの実施例によって何ら限定されるものではない。

〔実施例 1〕

本実施例は、実施の形態 1 にかかるマイクロリアクターの反応器における内壁にシリカ粒子層を修飾し、そのシリカ粒子膜表面に白金触媒を担持した例である。

まず、粒径  $0.15 \mu\text{m}$  のシリカ粒子をエタノール：水 = 1 : 9 の混合溶媒に懸濁させて、懸濁液を作製した。この懸濁液を、キャピラリー型マイクロリアクターに充填し、 $80^\circ\text{C}$  で乾燥させることにより、上記マイクロリアクターの内壁に粒子層としてのシリカ粒子層を形成した。

10 このシリカ粒子層の厚さは、乾燥温度、懸濁液の濃度により調節することが可能であり、厚さ  $0.15 \mu\text{m}$  の単粒子層から、厚さ  $5 \mu\text{m}$  の多粒子層まで調節することができた。単粒子層については、SEM 写真を図 5 (a) および図 5 (b) に示す。この図 5 (a) はシリカ粒子がマイクロリアクターの内壁にほぼ均一に配列されていることがわかる。また図 5 (b) は、マイクロリアクター上に作成された粒子層の表面形状を示す。

さらに、単粒子層となった上記シリカ粒子に白金微粒子を吸着させた。

白金微粒子を吸着させたシリカ粒子層を有するマイクロリアクターに

において、エチレンの水素化を行ったところ、シリカ粒子層を用いない白金微粒子層をマイクロリアクターの内壁に吸着させた場合と比較して、反応速度が1.5倍になった。

#### 〔実施例2〕

5       本実施例は、実施の形態1にかかるマイクロリアクターの反応器における内壁にCdSe粒子層を修飾したものである。

まず、平均粒径約2nmのCdSe粒子のクロロホルム懸濁液を作製した。この懸濁液をキャピラリー型マイクロリアクターに充填し、室温で乾燥させることにより上記マイクロリアクターの内壁にCdSe粒子層を形成した。CdSe粒子層の厚さは、10nm～50nmまで変化  
10       させることができた。

#### 〔実施例3〕

本実施例は、実施の形態1にかかるマイクロリアクターの反応器における内壁にパターンニングしたシリカ粒子層を修飾したものである。

15       まず、キャピラリー型マイクロリアクターの内壁をトリメトキシドデシルシランにより表面処理することにより疎水化した。その後、パターンニング用マスクをかぶせて、紫外線照射を行うことにより、その紫外線照射行った部分を親水性化した。次いで、上記マイクロリアクターに予め作製した実施例1と同様のシリカ粒子の懸濁液を充填した。そして、  
20       80℃で乾燥させることにより、上記マイクロリアクターの内壁に上記親水性化した部分にパターンニングしたシリカ粒子層を形成することができた。

#### 〔実施例4〕

本実施例は、実施の形態2にかかるマイクロリアクターの反応器にお

ける内壁にパターニングした金電極を形成したものである。

まず、キャピラリー型マイクロリアクターの内壁をトリメトキシドデシルシランにより表面処理することにより疎水化した。その後、パターニング用マスクをかぶせて、紫外線照射を行うことにより、その紫外線照射行った部分を親水性化した。次いで、上記マイクロリアクターに予め作製した粒径 12 nm の金ナノ粒子の水懸濁液を充填した。そして、80℃で上記水懸濁液を乾燥させることにより、親水性化した部分にのみ金ナノ粒子が配列した金粒子層を形成することができた。

上記マイクロリアクターの上記金粒子層を、400℃で焼結することにより金膜となった。上記金膜の導電率は、直流四端子法により  $3 \times 10^7$  (S/m) であり、電極として十分実用的な値であった。

#### 〔実施例 5〕

本実施例は、実施の形態 3 にかかるマイクロリアクターの反応器における内壁にシリカゲル層を形成し、このシリカゲル層にトリプシンを担持させたものである。

まず、1 重量%のラテックスビーズ水懸濁液を、キャピラリー型マイクロリアクターに充填し、乾燥させることにより、上記マイクロリアクターの内壁に、実施例 1 と同様にして、ラテックス粒子層を形成した。その後、テトラメトキシシラン：エタノール：水：塩酸 = 1 : 1 : 0.5 : 0.0005 の割合で混合したゾル溶液を上記マイクロリアクターに通過させ、毛管力により上記ラテックス粒子層におけるラテックス粒子間の空隙にゾルを満たした。このゾルを乾燥させることにより、シリカゲルとし、シリカゲル層を形成した。その後、酸素気流中 600℃で加熱し、ラテックス粒子を熱分解した。これにより、上記ラテックス粒

子が存在していた部分は、空孔となり、いわゆる逆オパール構造を有するシリカゲル層を得ることができた。次いで、この逆オパール構造を有するシリカゲル層に、トリプシンを担持させた。

上記トリプシンの担持方法としては、以下の方法で行った。

5       まず、シリカゲル層の表面においてアミノプロピルシランを加水分解させることにより、シリカゲル層の表面にアミノ基を担持した。次いで、無水コハク酸をそのアミノ基と反応させることによりシリカゲル層の表面にカルボキシル基を導入した。さらに、上記カルボキシル基とトリプシンとを反応させることにより、シリカゲル層の表面に共有結合を介してトリプシンを担持した。

10       上記トリプシンを担持させたシリカゲル層を有するマイクロリアクターにおいて、ベンゾイルアルギニンパラニトロアニリド（BAP A）の分解を行ったところ、上記シリカゲル層を形成せず、単に上記マイクロリアクターにおいてトリプシンを修飾したものと比較して、6 倍の反応速度が得られた。つまり、上記逆オパール構造のシリカゲル層にトリプシンを担持することにより、反応速度が 6 倍になった。

#### 〔実施例 6〕

本実施例は、実施の形態 3 にかかるマイクロリアクターの反応器における内壁にチタニアゲル層を形成したものである。

20       まず、50 重量%のラテックスビーズ水懸濁液を、キャピラリー型マイクロリアクターに充填し、乾燥させることにより、上記マイクロリアクターの内壁に、ラテックス粒子層を形成した。ここで、ラテックス粒子層はマイクロリアクターの内壁の全体を完全に満たすように、厚さ 1  $\mu\text{m}$  程度形成した。その後、チタニウムイソプロポキシド、エタノール

、水、および塩酸を混合したチタニアゾルを含浸させることにより、上記ラテックス粒子層におけるラテックス粒子同士の間の空隙に上記チタニアゾルを充填した。次いで、チタニアゾルを乾燥させることによりチタニアゲルとした。その後、600℃で加熱し、ラテックス粒子を熱分解した。これにより、上記ラテックス粒子が存在していた部分は、空孔となり、いわゆる逆オパール構造を有するチタニアゲル層を得ることができた。

このチタニアゲル層を有するマイクロリアクターにおいて、波長360nmの紫外線を照射しながらメタンガスおよび酸素を同時に通過させることにより、メタノールを5%の収率で得られた。

#### 〔実施例7〕

本実施例は、実施の形態3にかかるマイクロリアクターの反応器における内壁にチタニアを担持したシリカゲル層を形成したものである。

まず、アナターゼ型チタニアをヘテロ凝集により吸着させたラテックスビーズの50重量%懸濁液を作製した。この懸濁液を、キャピラリー型マイクロリアクターに充填し、乾燥させることにより、上記マイクロリアクターの内壁に、チタニアを担持したラテックス粒子層を形成した。その後、テトラメトキシシラン：エタノール：水：塩酸＝1：1：0.5：0.0005の割合で混合したゾル溶液を上記マイクロリアクターに通過させ、毛管力により上記ラテックス粒子層におけるラテックス粒子間の空隙にゾルを満たした。このゾルを乾燥させることにより、シリカゲルとし、シリカゲル層を形成した。その後、酸素気流中600℃で加熱し、ラテックス粒子を熱分解した。これにより、上記ラテックス粒子が存在していた部分は、空孔となり、いわゆる逆オパール構造を

有するシリカゲル層を得ることができた。このとき、チタニアは残留し、上記シリカゲル層に担持することができた。

このチタニアを担持したシリカゲル層を有するマイクロリアクターにおいて、波長 360 nm の紫外線を照射しながらメタンガスおよび酸素を同時に通過させることにより、メタノールを 4 % の収率で得られた。

#### 〔実施例 8〕

本実施例は、実施の形態 1 にかかるマイクロリアクターの反応器における内壁に、複合化粒子（被覆粒子）としてチタニアナノ粒子を修飾した例である。

まず、直径 120 nm のシリカコロイドの負の表面電荷を、ポリエチレンイミドで表面改質して正電荷とした。続いて、同じく負の電荷を持つ粒径 20 nm のアナターゼ型チタニアナノ粒子を、上記のシリカコロイド上に担持させて、複合化粒子を形成した。図 6 は、この複合化粒子の SEM 画像である。続いて、この複合粒子をエタノール：水 = 6 : 4 の混合溶媒に懸濁させ、キャピラリー（200  $\mu$ m および 530  $\mu$ m）に充填した後、乾燥し、キャピラリー内壁に、チタニアナノ粒子を担持したマイクロリアクターを得た。このマイクロリアクターを用いて、メチレンブルーの光分解を行ったところ、いずれのキャピラリーにおいても、このマイクロリアクターを用いない場合よりも、分解速度が顕著に向上した。特に、200  $\mu$ m のキャピラリーを用いた場合には、このマイクロリアクターを用いない場合と比較して 150 倍の速度で光分解を行うことができた。

尚、発明を実施するための最良の形態の項においてなした具体的な実施態様または実施例は、あくまでも、本発明の技術内容を明らかにする

ものであって、そのような具体例にのみ限定して狭義に解釈されるべきものではなく、本発明の精神と次に記載する特許請求の範囲内で、いろいろと変更して実施することができるものである。

## 5 産業上の利用の可能性

本発明のマイクロ反応装置によれば、マイクロ反応装置の内壁に数 nm ～ 数  $\mu$  m オーダーの空隙を有する粒子層を有する触媒反応装置が可能となる。これにより、触媒反応の効率を向上させることができる。また、マイクロ反応装置の内壁において表面改質およびパターニングを行うことができ、精密な反応制御が可能となる。マイクロ反応装置における電極の設置も容易に行うことができるという効果を奏する。



## 請 求 の 範 囲

1. 流路となるチューブ状の反応器を備え、該反応器中にて、反応種を反応させるマイクロ反応装置の製造方法であって、

5 上記反応器の内壁に粒子からなる粒子層を形成することを特徴とするマイクロ反応装置の製造方法。

2. 上記粒子層を、粒子の分散液を上記反応器に流通させた後に、該反応器を乾燥させることにより形成することを特徴とする請求項1に記載のマイクロ反応装置の製造方法。

10 3. 上記粒子層は、上記粒子が規則的に配列している層であることを特徴とする請求項1または2に記載のマイクロ反応装置の製造方法。

4. 上記分散液に用いる溶媒は、2種以上の混合溶媒であることを特徴とする請求項1～3のいずれか1項に記載のマイクロ反応装置の製造方法。

15 5. 上記流路の断面形状が、円形または楕円形であることを特徴とする請求項1～4のいずれか1項に記載のマイクロ反応装置の製造方法。

6. 上記粒子は触媒であることを特徴とする請求項1～5のいずれか1項に記載のマイクロ反応装置の製造方法。

20 7. 上記粒子層に触媒を担持することを特徴とする請求項1～5のいずれか1項に記載のマイクロ反応装置の製造方法。

8. 上記粒子層は、上記粒子に、機能性材料を担持して形成した複合化粒子からなる層であることを特徴とする請求項1～5のいずれか1項に記載のマイクロ反応装置の製造方法。

9. 上記複合化粒子は、上記機能性材料によって、上記粒子を被覆する

ことを特徴とする請求項 8 に記載のマイクロ反応装置の製造方法。

10. 上記複合化粒子を、ヘテロ凝集法により形成することを特徴とする請求項 8 または 9 に記載のマイクロ反応装置の製造方法。

11. 上記複合化粒子は、上記粒子の表面電荷を、界面活性剤によって  
5 制御して形成することを特徴とする請求項 8 ～ 10 のいずれか 1 項に記載のマイクロ反応装置の製造方法。

12. 上記反応器の内壁に対して所望の領域に親水性処理および疎水性  
処理を行った後、粒子の水分散液を上記反応器に流通させることを特徴  
とする請求項 1 ～ 3、5 ～ 11 のいずれか 1 項に記載のマイクロ反応装  
10 置の製造方法。

13. 上記粒子が導電物質であり、この粒子を焼結することにより電極  
を形成することを特徴とする請求項 12 に記載のマイクロ反応装置の製  
造方法。

14. 上記粒子層を鋳型として、粒子層の粒子間にゾルまたはナノ粒子  
15 を充填して固化させて層を形成した後、上記粒子層の粒子を除去するこ  
とを特徴とする請求項 1 ～ 5 のいずれか 1 項に記載のマイクロ反応装置  
の製造方法。

15. 上記粒子を熱分解することにより除去することを特徴とする請求  
項 14 に記載のマイクロ反応装置の製造方法。

16. 上記ゾルまたはナノ粒子を充填して固化させた層に、触媒を担持  
20 することを特徴とする請求項 14 または 15 に記載のマイクロ反応装置  
の製造方法。

17. 流路となるチューブ状の反応器を備え、該反応器中にて、反応種  
を反応させるマイクロ反応装置であって、

上記反応器の内壁に粒子からなる粒子層を備えることを特徴とするマイクロ反応装置。

18. 上記粒子層は、粒子が規則的に配列している層であることを特徴とする請求項17に記載のマイクロ反応装置。

5 19. 上記流路の径が $1\mu\text{m}\sim 1\text{mm}$ であることを特徴とする請求項17または18に記載のマイクロ反応装置。

20. 上記粒子層を構成する粒子の径が $1\text{nm}\sim 10\mu\text{m}$ であることを特徴とする請求項17または18に記載のマイクロ反応装置。

21. 上記粒子層の厚さが $20\mu\text{m}$ 以下であることを特徴とする請求項17または18に記載のマイクロ反応装置。

22. 上記粒子は、触媒であることを特徴とする請求項17～21のいずれか1項に記載のマイクロ反応装置。

23. 上記粒子は、機能性材料が担持されている複合化粒子であることを特徴とする請求項17～21のいずれか1項に記載のマイクロ反応装置。

24. 上記複合化粒子は、上記機能性材料によって、上記粒子が被覆されてなる被覆粒子であることを特徴とする請求項23に記載のマイクロ反応装置。

25. 上記粒子層は、パターンニングされていることを特徴とする請求項17～24のいずれか1項に記載のマイクロ反応装置。

26. 流路となるチューブ状の反応器を備え、該反応器中にて、反応種を反応させるマイクロ反応装置であって、

上記反応器の内壁にパターンニングされた電極を備えることを特徴とするマイクロ反応装置。

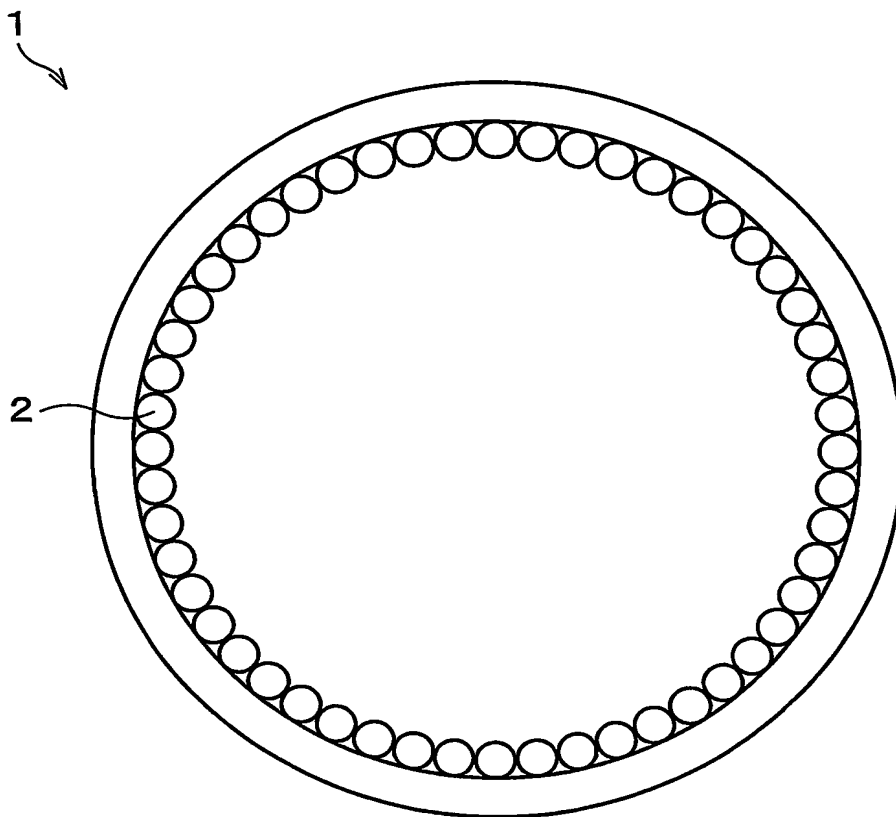
27. 流路となるチューブ状の反応器を備え、該反応器中にて、反応種を反応させるマイクロ反応装置であって、

上記反応器の内壁に、粒子状の空孔を有する層を備えることを特徴とするマイクロ反応装置。

- 5 28. 上記粒子状の空孔は、規則的に配列されていることを特徴とする請求項27に記載のマイクロ反応装置。

1/5

図1



2/5

図2 (a)

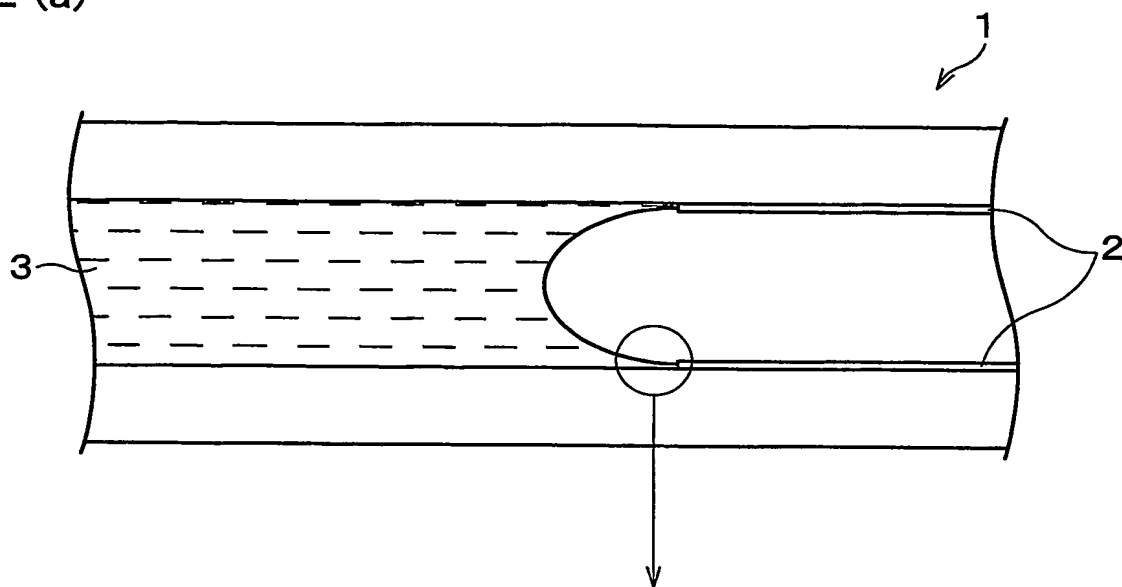
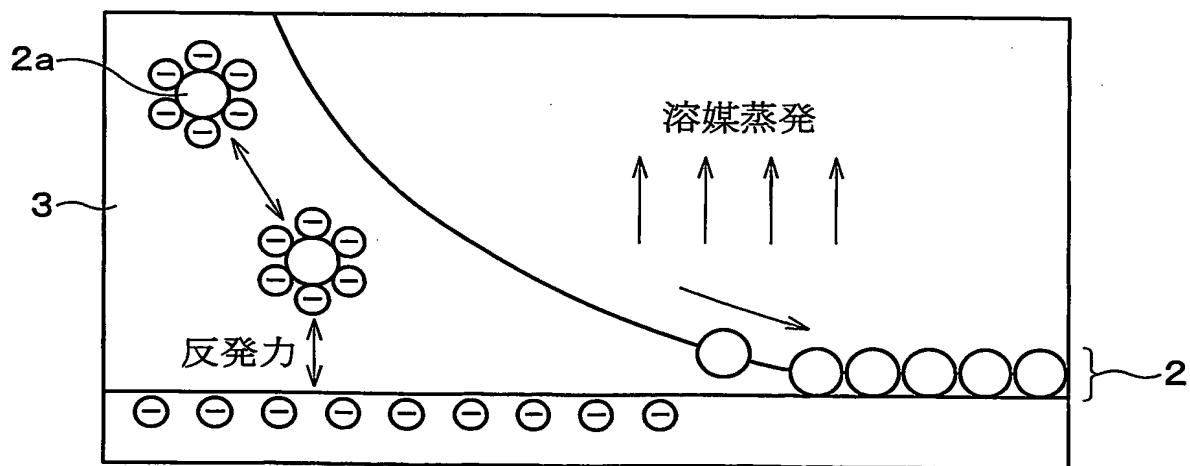


図2 (b)



3/5

図3

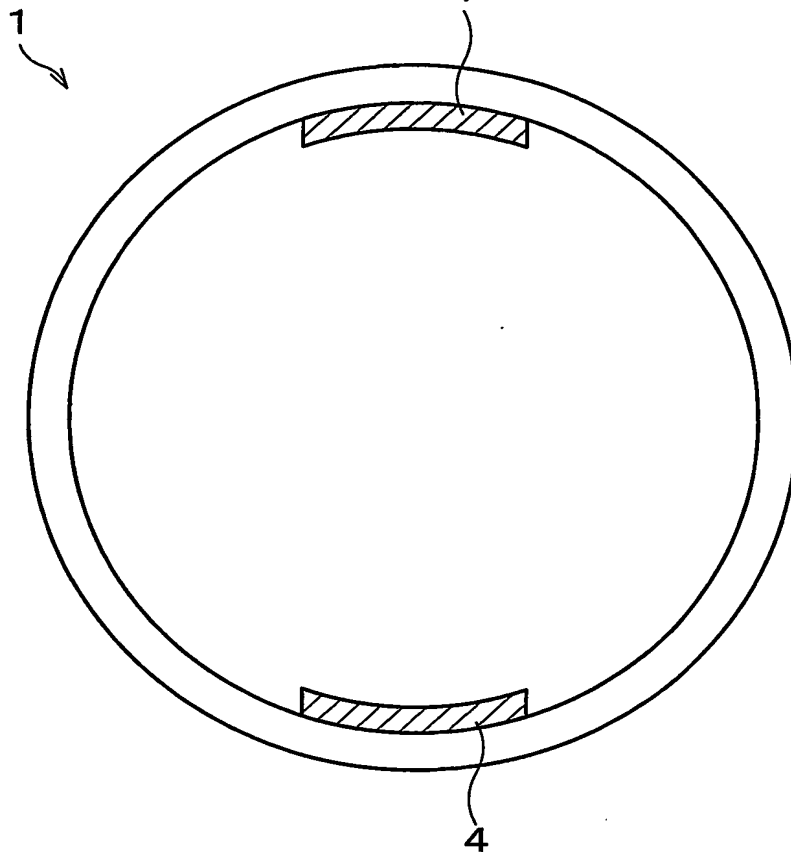
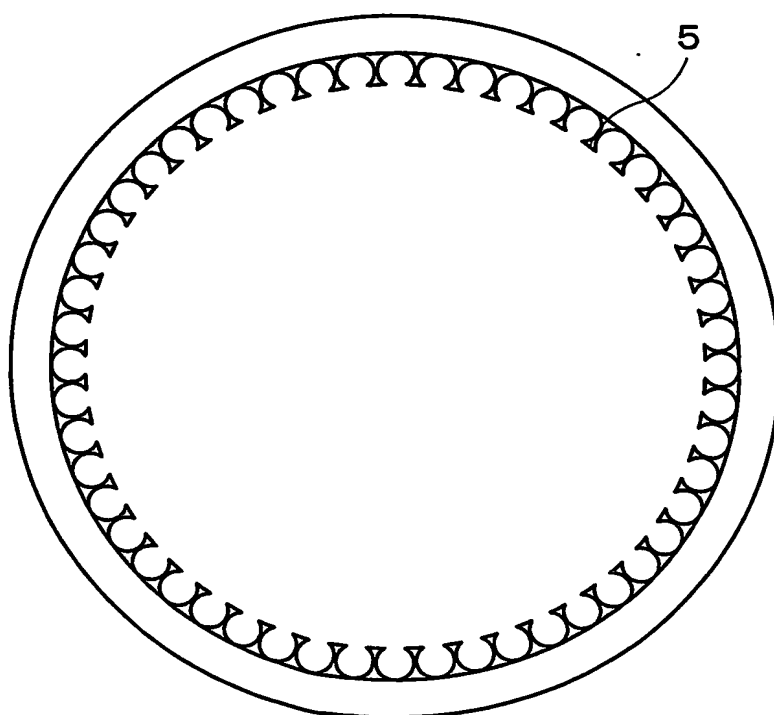


図4



4/5

図5 (a)

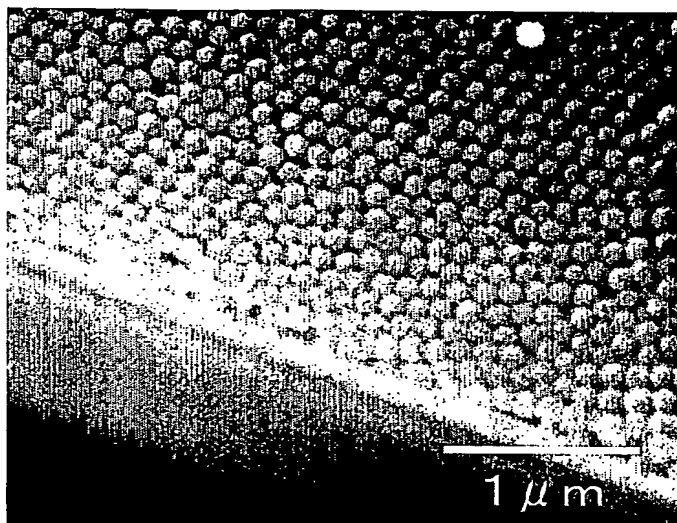
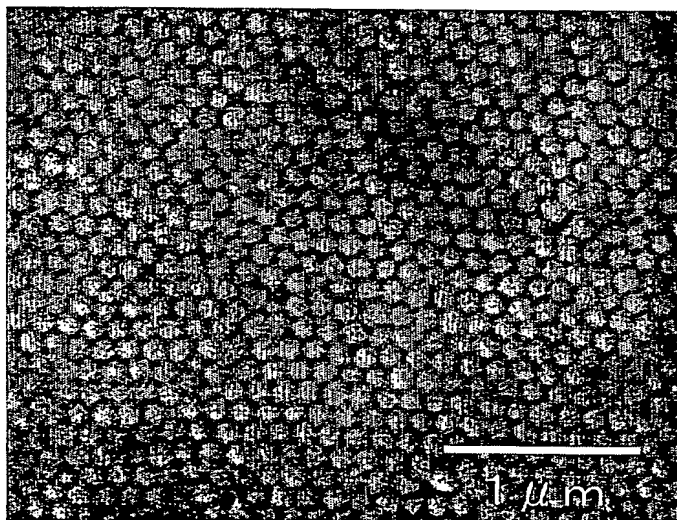


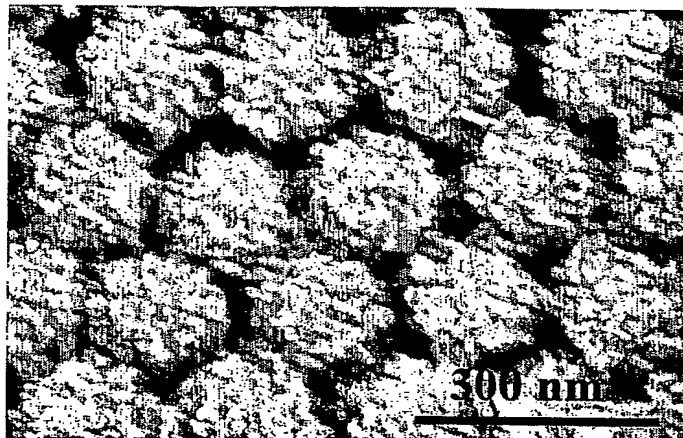
図5 (b)





5/5

図6



VIII-5-1	不利にならない開示又は新規性喪失の例外に関する申立て 不利にならない開示又は新規性喪失の例外に関する申立て (規則4.17(v)及び51の2.1(a)(v))	本国際出願に関し、  独立行政法人産業技術総合研究所は、本国際出願の請求項に記載された対象が以下のように開示されたことを申し立てる。
VIII-5-1 (i)	開示の種類	その他：電子刊行物
VIII-5-1 (ii)	開示の日付：	2003年03月18日 (18.03.2003)
VIII-5-1 (iii)	開示の名称：	「Modified micro-space using self-organized nanoparticles for reduction of methylene blue」 (ChemComm 2003, 964-965頁)
VIII-5-1 (iv)	開示の場所：	
VIII-5-1 (v)	本申立ては、次の指定国のためになされたものである。：	すべての指定国

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP03/09097

**A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER**  
Int.Cl<sup>7</sup> B01J19/24, 19/00

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)  
Int.Cl<sup>7</sup> B01J19/24, B01J19/00, B81B1/00

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched  
Jitsuyo Shinan Koho 1926-1996 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2003  
Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2003 Jitsuyo Shinan Toroku Koho 1996-2003

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	WO 00/77509 A1 (MERCK PATENT GMBH.), 21 December, 2000 (21.12.00), Claims 1 to 6; Figs. 1 to 11 & JP 2003-502637 A & AU 5403200 A & DE 19927534 A & EP 1185859 A	26
E, X	JP 2003-301295 A (Casio Computer Co., Ltd.), 24 October, 2003 (24.10.03), Claims 1 to 7; Figs. 1 to 7 (Family: none)	26
A	JP 4-290537 A (Japan Atomic Energy Research Institute), 15 October, 1992 (15.10.92), Claim 1; Par. No. [0007]; Figs. 2 to 3 (Family: none)	1-25, 27-28

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C. ☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:	"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"E" earlier document but published on or after the international filing date	"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)	"&" document member of the same patent family
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means	
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed	

Date of the actual completion of the international search  
11 November, 2003 (11.11.03)

Date of mailing of the international search report  
25 November, 2003 (25.11.03)

Name and mailing address of the ISA/  
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

## A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl<sup>7</sup> B 01 J 19/24, 19/00

## B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl<sup>7</sup> B 01 J 19/24, B 01 J 19/00, B 81 B 1/00

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	1926-1996
日本国公開実用新案公報	1971-2003
日本国登録実用新案公報	1994-2003
日本国実用新案登録公報	1996-2003

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

## C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X	WO 00/77509 A1 (MERCK PATENT GMBH)、2000. 12. 21、請求項1-6、 図1-11 & JP 2003-502637 A & AU 5403200 A & DE 19927534 A & EP 1185859 A	26
EX	JP 2003-301295 A (カシオ計算機株式会社)、2003. 10. 24、請求項 1-7、図1-7 (ファミリーなし)	26
A	JP 4-290537 A (日本原子力研究所)、1992. 10. 15、請求項1、段落 0007、図2-3 (ファミリーなし)	1-25, 27-28

☐ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

## \* 引用文献のカテゴリー

「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的な技術水準を示すもの  
「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの  
「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)  
「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献  
「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの  
「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの  
「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの  
「&」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

11. 11. 03

国際調査報告の発送日

25.11.03

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/J P)  
郵便番号100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

中野 孝一



4 D

9 1 5 3

電話番号 03-3581-1101 内線 3421